

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-243569

(43)Date of publication of application : 08.09.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 11-037694

(71)Applicant : PIONEER ELECTRONIC CORP

(22)Date of filing : 16.02.1999

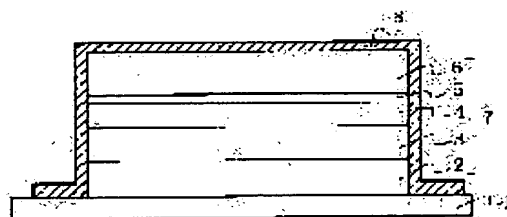
(72)Inventor : KUBOTA HIROFUMI

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element with high emission intensity and a manufacturing method with high yield.

SOLUTION: An organic EL element is formed by stacking a transparent anode 2, an organic electroluminescence material layer containing a light emitting layer 4, and a cathode layer 6 in order on a transparent substrate 1. An electron injection layer 5 made of an organic metal compound containing alkali metal is formed between the organic electroluminescence material layer and the cathode layer 6.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-243569

(P2000-243569A)

(43) 公開日 平成12年9月8日 (2000.9.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト\* (参考)

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

B 3 K 0 0 7

33/10

33/10

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平11-37694

(22) 出願日

平成11年2月16日 (1999.2.16)

(71) 出願人 000005016

パイオニア株式会社

東京都目黒区目黒1丁目4番1号

(72) 発明者 久保田 広文

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号

パイオニア株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100079119

弁理士 藤村 元彦

Fターム (参考) 3K007 AB02 AB18 CA01 CB01 DA01

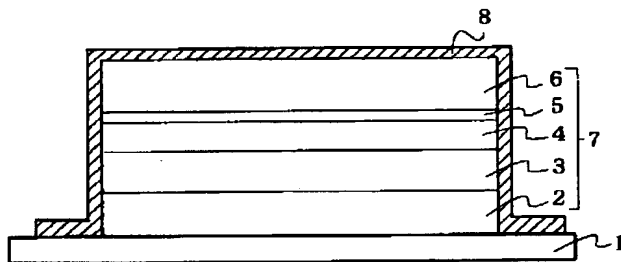
DB03 EB00 FA01 FA03

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発光強度が高く且つ高い歩留まりを得ることのできる有機EL素子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明による有機EL素子は、透明基板上に透明陽極と、発光層を含む有機エレクトロルミネセンス材料層と、陰極層とが順に積層した有機エレクトロルミネセンス素子であって、前記有機エレクトロルミネセンス材料層と前記陰極層との間に、アルカリ金属を含む有機金属化合物からなる電子注入層を有することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に透明陽極と、発光層を含む有機エレクトロルミネセンス材料層と、陰極層と、が積層した有機エレクトロルミネセンス素子であって、前記有機エレクトロルミネセンス材料層と陰極層との間に、アルカリ金属を含む有機金属化合物からなる電子注入層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項2】 前記有機金属化合物は、 $\beta$ -ジケトン誘導体であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項3】 前記有機金属化合物は、ジビパロイルメタン誘導体であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項4】 前記有機金属化合物は、 $\text{Li}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)$ であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項5】 前記有機金属化合物は、 $\text{K}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)$ であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項6】 前記有機金属化合物は、リチウムフタロシアニン ( $\text{Li-PC}$ ) であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項7】 透明基板上に透明陽極を形成するステップと、発光層を含む有機エレクトロルミネセンス材料層を形成するステップと、陰極層を形成するステップと、からなる有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法であって、前記陰極層を形成するステップは、前記有機エレクトロルミネセンス材料層の上にアルカリ金属を含む有機金属化合物を蒸着して電子注入層を形成するステップを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項8】 前記有機金属化合物は、 $\beta$ -ジケトン誘導体であることを特徴とする請求項7記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項9】 前記有機金属化合物は、ジビパロイルメタン誘導体であることを特徴とする請求項7記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項10】 前記有機金属化合物は、 $\text{Li}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)$ であることを特徴とする請求項7記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項11】 前記有機金属化合物は、 $\text{K}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)$ であることを特徴とする請求項7記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項12】 前記有機金属化合物は、リチウムフタロシアニン ( $\text{Li-PC}$ ) であることを特徴とする請求項7記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機エレクトロルミネセンス（以下、有機ELと称する）素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 図1に示すように、有機EL素子は、ガラス基板1の上に陽極2、正孔輸送層3、発光層4、電子注入層5、陰極層6を順次、積層した多層構造体7からなる。かかる構造において、陽極2から正孔輸送層3を介して発光層4に正孔が供給され、また、陰極層6から電子注入層5を介して発光層4に電子が供給される。そして発光層4の内部でこの正孔と電子が再結合して発光するのである。

【0003】 ここで陰極層6がより低い仕事関数を有するような電子を供給しやすいような材料で構成されることで、有機EL素子の発光強度を上げることができる。仕事関数の低い材料としては、 $\text{Li}$ （リチウム）、 $\text{Na}$ （ナトリウム）、 $\text{K}$ （カリウム）といったアルカリ金属や、 $\text{Mg}$ （マグネシウム）、 $\text{Ca}$ （カルシウム）といったアルカリ土類金属がある。しかし、上記の金属は、いずれも反応性が高く、化合物を形成して劣化し易いため、これらを安定化させる元素、例えば、 $\text{Al}$ （アルミニウム）、 $\text{Au}$ （金）、 $\text{Ag}$ （銀）、 $\text{Cu}$ （銅）、 $\text{Zn}$ （亜鉛）、 $\text{Fe}$ （鉄）等が添加されて陰極として用いられる。

【0004】 また、仕事関数はアルカリ金属やアルカリ土類金属よりも大きくなるが、より安定である $\text{Al}$ （アルミニウム）のような金属を陰極の材料として、その下層の発光層4との間に数原子層程度の厚さのアルカリ金属やアルカリ土類金属または仕事関数の低い希土類金属からなる電子注入層5を挟んだ構造によっても発光層4へ電子が供給されやすくなる。また、アルカリ金属やアルカリ土類金属を陰極層6に用いた場合に比べて陰極自体の劣化も少ない。

【0005】 従来、陰極層6を形成するステップの前に発光層4の上に数十オングストローム程度の $\text{Li}$ （リチウム）を含む $\text{Li}_2\text{O}$ （酸化リチウム）を蒸着して電子注入層5を形成した有機EL素子があった。この電子注入層5の材料である高純度の $\text{Li}_2\text{O}$ を発光層4の上に蒸着する手法としては、EB（電子ビーム）方式や抵抗加熱方式の真空蒸着法が用いられていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 かかるEB方式の真空蒸着法は、電子銃によって加速された電子を蒸着材料の上に照射して該部分を蒸発させ、被蒸着面に蒸着材料を堆積させる手法であって、不純物の少ない蒸着膜を作製することが出来る。しかしながら、蒸着材料へ電子を照射する時に、二次電子や、特性X線が同時に発生する。特に、蒸着材料が $\text{Li}_2\text{O}$ の如く高融点の材料（ $\text{Li}_2\text{O}$ の融点は $1700^\circ\text{C}$ 以上）の場合、二次電子や、特性X線の発生量も多いため、これが発光層4に達して劣化を引き起こさせる。故に、得られた有機EL素子は、ダークスポット

の如き、発光ムラを生じるため、得られる素子の歩留まりが低かった。

【0007】抵抗加熱方式の真空蒸着法は、W（タングステン）等の高融点金属からなるボート状の抵抗加熱体を具備した蒸発源を用いて、該抵抗加熱体に通電することでその上の蒸着材料を蒸発させて、かかる蒸着材料を被蒸着面に蒸着させるものである。装置はEB方式の真空蒸着装置に比べて安価であるが、蒸発源自体が蒸着材料の融点以上に発熱するため、 $\text{Li}_2\text{O}$ の如き高融点材料を蒸着材料として蒸着する場合、輻射によって被蒸着面である発光層4の表面の温度を上昇させるので、EB方式の真空蒸着の場合と同様に発光層4等を劣化させてしまう場合があった。

【0008】また、EB方式、抵抗加熱方式の真空蒸着のいずれの場合であっても、高融点の $\text{Li}_2\text{O}$ の蒸着時にはその真空度が悪化し、故に、蒸着レートが不安定となって、所望の成膜を行うことが難しかった。これは、蒸着材料の加熱時に発生する熱によって、 $\text{Li}_2\text{O}$ が分解して $\text{O}_2$ などのガスが発生することによる。そこで本発明は、発光強度が高く且つ高い歩留まりをもって製造できる有機EL素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明による有機EL素子は、透明基板上に透明陽極と、発光層を含む有機エレクトロルミネセンス材料層とが順に積層した有機エレクトロルミネセンス素子であって、前記有機エレクトロルミネセンス材料層と、陰極層との間に、アルカリ金属を含む有機金属化合物からなる電子注入層を有することを特徴とする。

【0010】また、本発明による有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法は、透明基板上に透明陽極を形成するステップと、発光層を含む有機エレクトロルミネセンス材料層を形成するステップと、陰極層を形成するステップと、からなり、前記陰極層を形成するステップは、前記有機エレクトロルミネセンス材料層の上にアルカリ金属を含む有機金属化合物を蒸着して電子注入層を形成するステップを含むことを特徴とする。

【0011】なお、本発明に用いる有機金属化合物としては、エノラート誘導体、オキサゾシン誘導体、アルキン誘導体、アリール誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、 $\beta$ -ジケトン誘導体などを用いることができ、特に、 $\beta$ -ジケトン誘導体としては、アセチルアセトン誘導体、ベンゾリルトリフルオロアセトン誘導体、ビバロイルトリフルオロアセトン誘導体、トリフルオロアセチルアセトン誘導体、テノイルトリフルオロアセトン誘導体、フロイルトリフルオロアセトン誘導体、ヘキサフルオロアセチルアセトン誘導体、ヘプタフルオロブタノイルビバロイルメタン誘導体、ジビバロイルメタン誘導体などを用いることができる。さらに、

ジビバロイルメタン誘導体としては、 $\text{Li}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)$

（リチウムジビバロイルメタン；+Lithium Dipivaloyl methane、以下Li(DPM)と称する。）、K(DPM)の他、Ba(DPM)、Sr(DPM)、Ca(DPM)、Rb(DPM)、Cs(DPM)等を用いることができる。

【0012】

【作用】発光層4の上にアルカリ金属等を含む有機金属化合物からなる電子注入層5を形成したので、陰極層6から発光層4に電子が供給され易いため、得られた有機EL素子は高い発光強度を有する。この有機金属化合物は、金属酸化物に比べて融点が非常に低く、低温での蒸着が可能である。よって、EB方式の真空蒸着法によって蒸着する場合であっても、発生する二次電子や、特性X線の発生量が少なく、製造時において発光層4等に劣化を引き起こすことがない。また、抵抗加熱方式の真空蒸着法で蒸着する場合であっても、輻射による発光層4の表面温度の上昇もほとんどなく、製造時において発光層4等に劣化を引き起こすことがない。

【0013】

【発明の効果】本発明による有機EL素子の製造方法によれば、陰極から電子をより容易に放出たらしめる電子注入層5を、発光層4と陰極層6との間に形成したので、得られる有機EL素子の発光強度が高い。また、電子注入層5を低温で形成することができるので、製造時に素子の構成物に劣化をもたらすことがないため、高い歩留まりで有機EL素子を得ることが出来る。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明による有機EL素子の製造方法の実施例について詳細に説明する。本発明による有機EL素子は、図1に示した従来例と同様な構成の多層構造体を有している。まず、透明なガラス基板1上に透光性のITOからなる陽極2を電極パターン（図示しない）を形成するように蒸着し、その上に、TPD（トリフェニルアミン誘導体）からなる正孔輸送層3を600オングストロームの厚さで蒸着する。さらに $\text{Alq}_3$ （アルミキレート錯体）からなる発光層4を550オングストロームの厚さで蒸着し、この上にアルカリ金属であるLiを含む有機金属であるLi(DPM)を蒸発させて堆積させた電子注入層5を膜厚を適宜変更して成膜する。さらにAlからなる陰極層6を膜厚が1000オングストロームとなるように蒸着して、有機EL素子である多層構造体7を形成する。そして最後にこの多層構造体7を封止被膜8で封止する。なお、Li(DPM)の融点は279.7℃であって、195から210℃の温度で昇華する。Li(DPM)の蒸着は、抵抗加熱方式によって行い、真空蒸着装置のチャンパー内の真空度は、 $1 \times 10^{-6}$ Torrとしたが、成膜中この真空度には変化がなく一定であった。従来、 $\text{Li}_2\text{O}$ を蒸着する場合は、チャンパー内の真空度は、安定せず、例えば $1 \times 10^{-6}$ Torrから $1 \times 10^{-3}$ Torrにまで悪化していた。上記の蒸着は、抵抗加熱方式に限定されず、EB方式であ

っても良い。

【0015】得られた素子はいずれも発光ムラが無く、輝度 $300\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ で発光させたときの発光効率 $\eta$ は、Li(DPM)を蒸着に用いた電子注入層5の膜厚が、5、10、20、30、50、70、100、120オングストロームのとき、それぞれ2.03、2.793、2.84、2.93、2.77、2.17、2.57、0.36 (lm/w)であった。なお、比較例として、電子注入層5を設けない以外は、その他の層を同条件で形成した素子において、輝度 $300\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ で発光させた際の発光効率 $\eta$ は、1.21 (lm/w)であった。また、 $\text{Li}_2\text{O}$ を蒸着に用いた電子注入層5を10オングストロームの厚さに形成し、それ以外の他の層を同条件で形成した素子において、 $300\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ で発光させた際の発光効率 $\eta$ は、最高で2.98 (lm/w)であったが、発光ムラや素子毎の発光効率にばらつきを生じていた。

【0016】以上のように、電子注入層5にLi(DPM)を用いることで、発光効率が高い有機EL素子を高い歩留まりで得ることが出来る。また、Li(DPM)を用いた電子注入層5の膜厚は、少なくとも5~100オングストロームとすることが好ましい。他の実施例として、電子注入層5にK(DPM) (カリウムジビバロイルメタン)を用いて、これを50オングストロームの厚さに成膜し、それ以外の層については同一の成膜条件で素子を作成した。上記同様に発光効率を計測したところ、輝度 $300\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ で発光させたとき、3.02 (lm/w)であって、良好な発光効率を示した。

【0017】また、電子注入層としてLi-PC (リチウムフタロシアニン)を用いて、これを50オングストロームの厚さに成膜し、それ以外の層については上記実施例と同一条件で素子を作成した。同様に発光効率を計測したところ、輝度 $300\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ で発光させたとき、2.75 (lm/w)であって良好な発光効率であった。上記した実施例において、抵抗加熱方式の蒸着法と同様にEB方式の真空蒸着法を用いて、電子注入層5としてLi(DPM)を用いたEL素子は、発光強度が高く、また $\text{Li}_2\text{O}$ を電子注入層5

として用いたとき以上の高い歩留まりが得られた。すなわちこれは、EB方式の真空蒸着法において、有機金属であるLi(DPM)が、 $\text{Li}_2\text{O}$ と比べて融点が低いため、発生する二次電子や、特性X線が少なく、多層構造体7に与える劣化の影響が少ないことによる。

【0018】上記した実施例においては、電子注入層5の材料としてLi(DPM)を用いたが、これに限られるものではなく、アルカリ金属を含む有機金属化合物で有れば用いることが出来る。このアルカリ金属を含む有機金属化合物としては、エノラート誘導体、オキサゾシン誘導体、アルキン誘導体、アリール誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、 $\beta$ -ジケトン誘導体などを用いることができ、特に、 $\beta$ -ジケトン誘導体としては、アセチルアセトン誘導体、ベンゾリルトリフルオロアセトン誘導体、ビバロイルトリフルオロアセトン誘導体、トリフルオロアセチルアセトン誘導体、テノイルトリフルオロアセトン誘導体、フロイルトリフルオロアセトン誘導体、ヘキサフルオロアセチルアセトン誘導体、ヘプタフルオロブタノイルビバロイルメタン誘導体、ジビバロイルメタン誘導体などを用いることができる。さらに、ジビバロイルメタン誘導体としては、Li(DPM)、K(DPM)の他、Ba(DPM)<sub>2</sub>、Sr(DPM)<sub>2</sub>、Ca(DPM)<sub>2</sub>、Rb(DPM)、Cs(DPM)等を用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 有機EL素子の断面図である。

【主要部分の符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 陽極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 電子注入層
- 6 陰極層
- 7 多層構造体
- 8 封止被膜

【図1】

